

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-202411

(43)Date of publication of application : 19.07.2002

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
B29C 41/32
C08J 5/18
G02B 1/04
G02F 1/1335
G02F 1/13363
// B29K 1:00
B29L 9:00
C08L 1:12

(21)Application number : 2001-071844

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : SATA HIROAKI

(30)Priority

Priority number : 2000323112 Priority date : 23.10.2000 Priority country : JP

(54) RETARDATION PLATE, POLARIZING PLATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a retardation plate capable of attaining a quarter-wave plate with only a sheet of film extending over total visible ray region and further having improved flatness.

SOLUTION: The retardation plate is characterized by being composed of a sheet of cellulose acylate film of which the birefringence in 400-700 nm wavelength range gets larger as the wavelength gets longer, the retardation value measured at 450 nm wavelength (Re450) is in 80-125 nm range and the retardation value measured at 590 nm wavelength (Re590) is in 120-160 nm range and which is film formed with a co-casting method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-202411

(P 2002-202411A)

(43) 公開日 平成14年7月19日(2002. 7. 19)

(51) Int. Cl. 7	識別記号		F I		テーマコード* (参考)	
G 0 2 B	5/30		G 0 2 B	5/30		2H049
B 2 9 C	41/32		B 2 9 C	41/32		2H091
C 0 8 J	5/18	C E P	C 0 8 J	5/18	C E P	4F071
G 0 2 B	1/04		G 0 2 B	1/04		4F205
G 0 2 F	1/1335	5 1 0	G 0 2 F	1/1335	5 1 0	
審査請求 未請求 請求項の数 1 1			O L		(全 1 7 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-71844 (P2001-71844)

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001. 3. 14)

(31) 優先権主張番号 特願2000-323112 (P2000-323112)

(32) 優先日 平成12年10月23日 (2000. 10. 23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐多 博暁
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100074675
弁理士 柳川 泰男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差板、偏光板およびそれを用いた反射型液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 一枚のフイルムで、可視光域の全体にわたり $\lambda/4$ を達成し、かつ平面性が改善された位相差板を提供すること。

【解決手段】 波長400から700nmにおける複屈折が長波長ほど大きく、波長450nmで測定したレターデーション値 (Re 450) が80乃至125nmの範囲にあり、波長590nmで測定したレターデーション値 (Re 590) が120乃至160nmの範囲にある一枚のセルロースアシレートフイルムからなり、該セルロースアシレートフイルムが共流延法により製膜されたフイルムであることを特徴とする位相差板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 波長 400 から 700 nm における複屈折が長波長ほど大きく、波長 450 nm で測定したレターデーション値 (Re 450) が 80 乃至 125 nm の範囲にあり、波長 590 nm で測定したレターデーション値 (Re 590) が 120 乃至 160 nm の範囲にある一枚のセルロースアシレートフィルムからなり、該セルロースアシレートフィルムが共流延法により製膜されたフィルムであることを特徴とする位相差板。

【請求項 2】 波長 400 から 700 nm における複屈折が長波長ほど大きく、波長 450 nm で測定したレターデーション値 (Re 450) が 80 乃至 125 nm の範囲にあり、波長 590 nm で測定したレターデーション値 (Re 590) が 120 乃至 160 nm の範囲にある一枚のセルロースアシレートフィルムからなり、該セルロースアシレートフィルムが、ハロゲン化炭化水素以外の溶媒を用いたセルロースアシレート溶液から製膜されたフィルムであることを特徴とする位相差板。

【請求項 3】 前記のセルロースアシレートフィルムが、平均酢化度が 56.0 乃至 62.5% の範囲にあるセルロースアセテートからなるフィルムであることを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載の位相差板。

【請求項 4】 前記のセルロースアシレートフィルムが、セルロースアシレートの 6 位置換率が、30% 以上 40% 以下であるセルロースアセテートからなるフィルムであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のうちのいずれかの項に記載の位相差板。

【請求項 5】 前記のセルロースアシレートフィルムの、波長 550 nm で測定した面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z が、 $0.3 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちのいずれかの項に記載の位相差板。

【請求項 6】 前記のセルロースアシレートフィルムが、延伸処理されたフィルムであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のうちのいずれかの項に記載の位相差板。

【請求項 7】 前記のセルロースアシレートフィルムが、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 6 のうちのいずれかの項に記載の位相差板。

【請求項 8】 位相差板と偏光板とが、位相差板の面内の遅相軸と偏光板の偏光軸との角度が実質的に 45° になるように貼り合わせられている円偏光板であって、位相差板が請求項 1 乃至 7 のうちのいずれかの項に記載の位相差板であることを特徴とする円偏光板。

【請求項 9】 位相差板と直線偏光膜とが、位相差板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度が実質的に 45° になるように積層されている円偏光板であって、位相差板が請求項 1 乃至 7 のうちのいずれかの項に記載

の位相差板であることを特徴とする円偏光板。

【請求項 10】 反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順に積層されている反射型液晶表示素子であって、さらに、請求項 1 乃至 7 のうちのいずれかの項に記載の位相差板が、反射板と偏光膜との間に配置されていることを特徴とする反射型液晶表示素子。

【請求項 11】 $\lambda/4$ 板を備えたゲストホスト反射型液晶表示素子であって、 $\lambda/4$ 板が請求項 1 乃至 7 のうちのいずれかの項に記載の位相差板であることを特徴とするゲストホスト反射型液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、位相差板、およびそれを用いた円偏光板と反射型液晶表示素子とに関する。特に本発明は、反射型液晶表示素子において使用される $\lambda/4$ 板として有効な位相差板に関する。

【0002】

【従来の技術】 $\lambda/4$ 板は、反射防止膜や液晶表示装置に関連する多くの用途を有しており、既に実際に使用されている。しかし、 $\lambda/4$ 板と称していても、ある特定波長で $\lambda/4$ を達成しているものが大部分であった。 $\lambda/4$ を達成できる波長領域が狭いと、表示画像のコントラストが低下するという問題があった。特開平 5-27118 号および同 5-27119 号の各公報には、レターデーションが大きい複屈折性フィルムと、レターデーションが小さい複屈折率フィルムとを、それらの光軸が直交するように積層させた位相差板が開示されている。二枚の複屈折性フィルムのレターデーションの差が可視光域の波長全体にわたり $\lambda/4$ であれば、位相差板は理論的には、可視光域の波長全体にわたり $\lambda/4$ 板として機能する。

【0003】 特開平 10-68816 号公報に、特定波長において $\lambda/4$ となっているポリマーフィルムと、それと同一材料からなり同じ波長において $\lambda/2$ となっているポリマーフィルムとを積層させて、広い波長領域で $\lambda/4$ が得られる位相差板が開示されている。特開平 10-90521 号公報にも、二枚のポリマーフィルムを積層することにより広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる位相差板が開示されている。以上のポリマーフィルムとしては、ポリカーボネートのような合成ポリマーの延伸フィルムが使用されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 二枚のポリマーフィルムを積層することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成することができる。しかし、そのためには、二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する必要がある。特開 2000-137116 号公報において、一枚の高分子配向フィルムからなる $\lambda/4$ 板が開示されている。特に好ましい高分子フィルムとしてセルロースアセテートが用いられており、セルロースアセテートの

アセチル化度を調整することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成している。しかし本発明者の研究により、いくつかの問題があることが明らかになった。

【0005】 $\lambda/4$ 板の光学特性を決定するレターデーション値は、フィルム面内の複屈折値とフィルムの膜厚の積で定義される。本来、セルロースアシレートフィルムは面内の複屈折が小さいことが知られている。従って、概ね $\lambda/4$ のレターデーション値を達成するには、適当な膜厚と複屈折の発現が必要である。膜厚は、フィルムの製膜時の設定と、その後の延伸処理による膜厚減少により決まる。また、複屈折の値は、延伸したときのセルロースアシレートフィルムの複屈折発現性と延伸倍率により決まる。セルロースアシレートは、延伸処理して使用されることが多いエンジニアプラスチックであるポリエチレンテレフタレート（PET）やポリカーボネート（PC）に比べると延伸することが難しく、複屈折を発現させることが難しい。また、酢化度が大きくなるほど、延伸による複屈折発現性は小さくなる。複屈折が小さい場合には、膜厚を厚くする必要がある。

【0006】セルロースアシレートフィルムの製膜は、従来、セルロースアシレートを含有する一種類の濃厚溶液（ドープ）を用いて溶液キャスト法で製膜されている。そして、溶液キャスト法に用いるドープの溶媒を有機溶媒とした、ソルベントキャスト法が好ましく利用されている。しかしながら、本発明の位相差板を同様の方法で作製しようとする、ブツによる故障が発生したり、平面性が悪いフィルムが製膜されやすいことが分かった。また、フィルムの内部と表面では溶剤の揮発速度に差が生じ、内部ほど溶剤が揮発しにくいことが明らかになった。このようなフィルムを延伸処理すると、延伸ムラが生じ、均一な光学特性が達成できない。このような現象は膜厚が厚くなるほど発生しやすい。一方、薄い膜厚で本発明の位相差板を作製する場合、大きな複屈折発現性が必要となる。固有複屈折は物質により決まるので、大きな延伸倍率が必要となる。延伸しにくいセルロースアシレートを高倍率で延伸するためには大きなテンションが必要となる。大きなテンションで延伸するとツレシワが発生したり、ロール上ですべってスリキズがつきやすいため、フィルムの面状が悪化する。また、高倍率で延伸すると結晶化やクレーズによるヘイズが発生しやすい。

【0007】本発明の目的は、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成し、かつフィルム全面にわたって透明で均一な光学特性を有し、更には異物やキズがなく、平面性に優れる一枚のセルロースアシレートフィルムからなる位相差板を提供することである。別の本発明の目的は、上記位相差板を用いて、広い視野角と優れた表示品位を有する直線偏光板および反射型液晶表示素子を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記（１）～（７）の位相差板、下記（８）～（９）の偏光板および下記（１０）～（１１）の反射型液晶表示素子により達成された。

（１）波長 400 から 700 nm における複屈折が長波長ほど大きく、波長 450 nm で測定したレターデーション値（Re 450）が 80 乃至 125 nm の範囲にあり、波長 590 nm で測定したレターデーション値（Re 590）が 120 乃至 160 nm の範囲にある一枚のセルロースアシレートフィルムからなり、該セルロースアシレートフィルムが共流延法により製膜されたフィルムであることを特徴とする位相差板。

（２）波長 400 から 700 nm における複屈折が長波長ほど大きく、波長 450 nm で測定したレターデーション値（Re 450）が 80 乃至 125 nm の範囲にあり、波長 590 nm で測定したレターデーション値（Re 590）が 120 乃至 160 nm の範囲にある一枚のセルロースアシレートフィルムからなり、該セルロースアシレートフィルムが、ハロゲン化炭化水素以外の溶媒を用いたセルロースアシレート溶液から製膜されたフィルムであることを特徴とする位相差板。

（３）前記のセルロースアシレートフィルムが、平均酢化度が 56.0 乃至 62.5 % の範囲にあるセルロースアセテートからなるフィルムであることを特徴とする

（１）もしくは（２）に記載の位相差板。

（４）前記のセルロースアシレートフィルムが、セルロースアシレートの 6 位置換率が、30 % 以上 40 % 以下であるセルロースアセテートからなるフィルムであることを特徴とする（１）乃至（３）のうちのいずれかに記載の位相差板。

（５）前記のセルロースアシレートフィルムの、波長 550 nm で測定した面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z が、 $0.3 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足することを特徴とする（１）乃至（４）のうちのいずれかに記載の位相差板。

（６）前記のセルロースアシレートフィルムが、延伸処理されたフィルムであることを特徴とする（１）乃至（５）のうちのいずれかに記載の位相差板。

（７）前記のセルロースアシレートフィルムが、少なくとも二つの芳香族環を有する芳香族化合物を含むことを特徴とする（１）乃至（６）のうちのいずれかに記載の位相差板。

【0009】（８）位相差板と偏光板とが、位相差板の面内の遅相軸と偏光板の偏光軸との角度が実質的に 45° になるように貼り合わせられている円偏光板であって、位相差板が（１）乃至（７）のうちのいずれかに記載の位相差板であることを特徴とする円偏光板。

（９）位相差板と直線偏光膜とが、位相差板の面内の遅相軸と直線偏光膜の偏光軸との角度が実質的に 45° に

なるように積層されている円偏光板であって、位相差板が(1)乃至(7)のうちのいずれかに記載の位相差板であることを特徴とする円偏光板。

(10) 反射板、液晶セルおよび偏光膜がこの順に積層されている反射型液晶表示素子であって、さらに、

(1) 乃至 (7) のうちのいずれかに記載の位相差板が、反射板と偏光膜との間に配置されていることを特徴とする反射型液晶表示素子。

(11) $\lambda/4$ 板を備えたゲストホスト反射型液晶表示素子であって、 $\lambda/4$ 板が(1)乃至(7)のうちのいずれかに記載の位相差板であることを特徴とするゲストホスト反射型液晶表示素子。

【0010】

【発明の効果】本発明者は、研究の結果、セルロースアシレートフィルムの製造方法を調節することにより、広い波長領域で $\lambda/4$ を達成し、かつブツによる欠陥や光学特性のムラのない透明な位相差板を製造することに成功した。さらに、この位相差板を液晶表示素子に取り付けて使用したところ、視野角とコントラストが著しく改善された。一枚のセルロースアシレートフィルムを用いて広い波長領域で $\lambda/4$ を達成できる位相差板が得られたことで、従来の二枚のポリマーフィルムの角度を厳密に調整しながら積層する工程が不要になる。さらに、本発明の位相差板を反射型液晶表示素子に取り付けると、広い視野角が達成できる。また、本発明の $\lambda/4$ 板は一枚のフィルムからなるため、厚みが薄く、光の減衰が少なく、反射輝度が高い表示素子が得られる。

【0011】

【発明の実施の形態】〔位相差板〕位相差板を $\lambda/4$ 板として使用する場合は、波長400から700nmにおける複屈折が長波長ほど大きく、波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が80乃至125nmであり、かつ波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が120乃至160nmである関係を満足する。Re590-Re450 \geq 5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re450 \geq 10nmであることが最も好ましい。波長450nmで測定したレターデーション値(Re450)が100乃至120nmであり、波長550nmで測定したレターデーション値(Re550)が125乃至142nmであり、波長590nmで測定したレターデーション値(Re590)が130乃至152nmであり、そして、Re590-Re550 \geq 2nmの関係を満足することが好ましい。Re590-Re550 \geq 5nmであることがさらに好ましく、Re590-Re550 \geq 10nmであることが最も好ましい。また、Re550-Re450 \geq 10nmであることも好ましい。

【0012】レターデーション値(Re)は、下記式に従って算出する。

$$\text{レターデーション値 (Re)} = (n_x - n_y) \times d$$

式中、 n_x は、位相差板の面内の遅相軸方向の屈折率(面内の最大屈折率)であり; n_y は、位相差板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり;そして、 d は、位相差板の厚さ(nm)である。

【0013】さらに、本発明の位相差板は、下記式を満足する一枚のセルロースアシレートフィルムからなることが好ましい。

$$0.3 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$$

式中、 n_x は、550nmで測定した位相差板の面内の遅相軸方向の屈折率であり; n_y は、550nmで測定した位相差板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率であり;そして、 n_z は、550nmで測定した厚み方向の屈折率である。三方向の屈折率の調整はセルロースアシレートの酢化度、および添加剤の種類と量、および延伸処理により調節することができる。位相差板を構成する一枚のセルロースアシレートの厚さは、5乃至1000 μ mであることが好ましく、10乃至500 μ mであることがより好ましく、40乃至200 μ mであることがさらに好ましく、 $\lambda/4$ 板の場合には特に70乃至120 μ mであることが最も好ましい。

【0014】〔セルロースアシレート〕本発明に用いられるセルロースアシレートについて、以下に記す。本発明に用いられるセルロースアシレートの原料セルロースとしては、綿花リンターや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用できるし、これらを混合して使用してもよい。これらのセルロースから得られる本発明のセルロースアシレートは、好ましくはセルロースの水酸基への置換度が下記式(I)~(III)の全てを満足するものである。

$$\text{【0015】 (I) } 2.5 \leq A + B \leq 3.0$$

$$\text{(II) } 2.0 \leq A \leq 3.0$$

$$\text{(III) } 0 \leq B \leq 0.8$$

ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3以上のアシル基の置換度を表す。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3.0に対する置換度を表すもので、最大の置換度が3.0である。

【0016】本発明に使用するセルロースアシレートの重合度(粘度平均)は200~700であることが好ましく、250~550であることがより好ましい。一般的にセルローストリアセテートを含むセルロースアシレートフィルムの、繊維または成型品の機械的強度がタフであるためには重合度が200以上あることが必要とされている。この重合度については、祖父江寛、右田伸彦編「セルロースハンドブック」朝倉書房(1958)や、丸沢廣、宇田和夫編「プラスチック材料講座17」日刊工業新聞社(1970)に詳しく記載されている。本発明のセルロースアシレートフィルムの重合度は、250~350であることが特に好ましい。粘度平均重合

度は、オストワルド粘度計で測定することができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から下記式により求められる。

$$DP = [\eta] / K_m$$

式中、DPは粘度平均重合度を意味し、 K_m は定数 6×10^{-4} である。

【0017】また、アセチル基と炭素原子数3以上のアシル基を有するセルロースアシレートは、セルロース混合脂肪酸エステルとも呼ばれており、混合脂肪酸エステルを用いても良い。炭素原子数3以上のアシル基は、好ましくはプロピオニル基(C_2H_5CO-)、ブチリル基(C_3H_7CO-) (n-, i s o -)、バレリル基(C_4H_9CO-) (n-, i s o -, s e c -, t e r t -) で、これらのうちn-置換のものがフィルムにした時の機械的強さ、溶解し易さ等から好ましく、特にn-プロピオニル基が好ましい。また、アセチル基の置換度が低いと機械的強さ、耐湿熱性が低下する。炭素原子数3以上のアシル基の置換度が高いと有機溶媒への溶解性は向上し、それぞれの置換度が前記の範囲であれば良好な物性を示す。

【0018】これらのアシル基のアシル化剤としては、酸無水物や酸クロライドである場合は反応溶媒としての有機溶媒は、有機酸、例えば酢酸やメチレンクロライド等が使用される。触媒としては、硫酸のようなプロトン性触媒が好ましく用いられる。アシル化剤が酸クロライド(例えば CH_3CH_2COCl)の場合には塩基性化合物が用いられる。工業的に最も一般的な方法は、セルロースをアセチル基及び他のアシル基に対応する脂肪酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸)又はそれらの酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸、無水吉草酸)を含む混合有機酸成分でアシル化してセルロースアシレートを合成する。

【0019】本発明に用いられるセルロースアシレートの具体的な製造方法については、例えば、特開平10-45804号公報に記載されている方法により合成出来る本発明に用いられるセルロースアシレートのなかでも特にセルロースアセテートが好ましく用いられる。セルロースアセテートの平均酢化度(アセチル化度)は、45.0乃至62.5%であることが好ましく、56.0乃至62.5%であることがさらに好ましい。酢化度は結合酢酸量を意味し、セルロース単位質量当たりの結合酢酸の質量百分率をいい、ASTM: D-817-91(セルロースアセテートなどの試験方法)のアセチル化度の測定法に準じて測定できる。平均酢化度の調整のために、二種類以上のセルロースアセテートを用いてもよい。一般に、セルロースアシレートの2, 3, 6の水酸基は全体の置換度の1/3づつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明ではセルロースアシレートの6位水酸基の置換度が、2, 3位に比べて多いほうが好ましい。全体の

置換度に対して6位の水酸基が30%以上40%以下でアシル基で置換されていることが好ましく、更には31%以上、特に32%以上であることが好ましい。さらにセルロースアシレートの6位アシル基の置換度が0.88以上であることが好ましい。6位水酸基は、アセチル基以外に炭素数3以上のアシル基であるプロピオニル基、ブチロイル基、バレロイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基などで置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求める事ができる。本発明のセルロースアシレートとして、特開平11-5851号公報の段落番号0043~0044に記載されている合成例1、段落番号0048~0049に記載されている合成例2、そして段落番号0051~0052に記載されている合成例3の方法で得られたセルロースアセテートを用いることができる。

【0020】[レターデーション上昇剤] 各波長におけるレターデーション値を調整するため、そして出来るだけ低い延伸倍率で $\lambda/4$ のレターデーションを達成するために、セルロースアシレートフィルムにレターデーション上昇剤を添加することができる。レターデーション上昇剤は、ポリマー100質量部に対して、0.05乃至20質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがより好ましく、0.2乃至5質量部の範囲で使用することがさらに好ましく、0.5乃至2質量部の範囲で使用することが最も好ましい。二種類以上のレターデーション上昇剤を併用してもよい。レターデーション上昇剤は、250乃至400nmの波長領域に最大吸収を有することが好ましい。レターデーション上昇剤は、可視領域に実質的に吸収を有していないことが好ましい。

【0021】レターデーション上昇剤としては、少なくとも二つの芳香族環を有する化合物を用いることが好ましい。本明細書において、「芳香族環」は、芳香族炭化水素環に加えて、芳香族性ヘテロ環を含む。芳香族炭化水素環は、6員環(すなわち、ベンゼン環)であることが特に好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、不飽和ヘテロ環である。芳香族性ヘテロ環は、5員環、6員環または7員環であることが好ましく、5員環または6員環であることがさらに好ましい。芳香族性ヘテロ環は一般に、最多の二重結合を有する。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子が好ましく、窒素原子が特に好ましい。芳香族性ヘテロ環の例には、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、フラザン環、トリアゾール環、ピラン環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が含まれる。芳香族環としては、ベンゼン環、フラン環、チオフェン環、ピロール環、オキサゾール環、チアゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ピ

リミジン環、ピラジン環および1, 3, 5-トリアジン環が好ましい。

【0022】レターデーション上昇剤が有する芳香族環の数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがより好ましく、2乃至8であることがさらに好ましく、2乃至6であることが最も好ましく、少なくとも1つの1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物が特に好ましい。二つの芳香族環の結合関係は、(a) 縮合環を形成する場合、(b) 単結合で直結する場合および(c) 連結基を介して結合する場合に分類できる

(芳香族環のため、スピロ結合は形成できない)。結合関係は、(a) ~ (c) のいずれでもよい。

【0023】(a) の縮合環 (二つ以上の芳香族環の縮合環) の例には、インデン環、ナフタレン環、アズレン環、フルオレン環、フェナントレン環、アントラセン環、アセナフチレン環、ビフェニレン環、ナフタセン環、ピレン環、インドール環、イソインドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドリジン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、プリン環、インダゾール環、クロメン環、キノリン環、イソキノリン環、キノリジン環、キナゾリン環、シンノリン環、キノキサリン環、フタラジン環、プテリジン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、キサンテン環、フェナジン環、フェノチアジン環、フェノキサチン環、フェノキサジン環およびチアントレン環が含まれる。ナフタレン環、アズレン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環およびキノリン環が好ましい。(b) の単結合は、二つの芳香族環の炭素原子間の結合であることが好ましい。二以上の単結合で二つの芳香族環を結合して、二つの芳香族環の間に脂肪族環または非芳香族性複素環を形成してもよい。

【0024】(c) の連結基も、二つの芳香族環の炭素原子と結合することが好ましい。連結基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、-CO-、-O-、-NH-、-S-またはそれらの組み合わせであることが好ましい。組み合わせからなる連結基の例を以下に示す。なお、以下の連結基の例の左右の関係は、逆になってもよい。

- c 1 : -CO-O-
- c 2 : -CO-NH-
- c 3 : -アルキレン-O-
- c 4 : -NH-CO-NH-
- c 5 : -NH-CO-O-
- c 6 : -O-CO-O-
- c 7 : -O-アルキレン-O-
- c 8 : -CO-アルケニレン-
- c 9 : -CO-アルケニレン-NH-
- c 10 : -CO-アルケニレン-O-

c 11 : -アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-

c 12 : -O-アルキレン-CO-O-アルキレン-O-CO-アルキレン-O-

c 13 : -O-CO-アルキレン-CO-O-

c 14 : -NH-CO-アルケニレン-

c 15 : -O-CO-アルケニレン-

【0025】芳香族環および連結基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子 (F, Cl, Br, I)、ヒドロキシル、カルボキシル、シアノ、アミノ、ニトロ、スルホ、カルバモイル、スルファモイル、ウレイド、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂肪族アシル基、脂肪族アシルオキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、脂肪族アミド基、脂肪族スルホンアミド基、脂肪族置換アミノ基、脂肪族置換カルバモイル基、脂肪族置換スルファモイル基、脂肪族置換ウレイド基および非芳香族性複素環基が含まれる。

【0026】アルキル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。環状アルキル基よりも鎖状アルキル基の方が好ましく、直鎖状アルキル基が特に好ましい。アルキル基は、さらに置換基 (例、ヒドロキシ、カルボキシ、アルコキシ基、アルキル置換アミノ基) を有していてもよい。アルキル基の (置換アルキル基を含む) 例には、メチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-ヒドロキシエチル、4-カルボキシブチル、2-メトキシエチルおよび2-ジエチルアミノエチルが含まれる。アルケニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルケニル基よりも鎖状アルケニル基の方が好ましく、直鎖状アルケニル基が特に好ましい。アルケニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルケニル基の例には、ビニル、アリルおよび1-ヘキセニルが含まれる。アルキニル基の炭素原子数は、2乃至8であることが好ましい。環状アルキニル基よりも鎖状アルキニル基の方が好ましく、直鎖状アルキニル基が特に好ましい。アルキニル基は、さらに置換基を有していてもよい。アルキニル基の例には、エチニル、1-ブチニルおよび1-ヘキシニルが含まれる。

【0027】脂肪族アシル基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシル基の例には、アセチル、プロパノイルおよびブタノイルが含まれる。脂肪族アシルオキシ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アシルオキシ基の例には、アセトキシが含まれる。アルコキシ基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルコキシ基は、さらに置換基 (例、アルコキシ基) を有していてもよい。アルコキシ基の (置換アルコキシ基を含む) 例には、メトキシ、エトキシ、ブトキシおよびメトキシエトキシが含まれる。アルコキシカルボニル基の炭素原子数は、2乃至

10であることが好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノおよびエトキシカルボニルアミノが含まれる。

【0028】アルキルチオ基の炭素原子数は、1乃至12であることが好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ、エチルチオおよびオクチルチオが含まれる。アルキルスルホニル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。アルキルスルホニル基の例には、メタンスルホニルおよびエタンスルホニルが含まれる。脂肪族アミド基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族アミド基の例には、アセトアミドが含まれる。脂肪族スルホンアミド基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミドおよびn-オクタンスルホンアミドが含まれる。脂肪族置換アミノ基の炭素原子数は、1乃至10であることが好ましい。脂肪族置換アミノ基の例には、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよび2-カルボキシエチルアミノが含まれる。脂肪族置換カルバモイル基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換カルバモイル基の例には、メチルカルバモイルおよびジエチルカルバモイルが含まれる。脂肪族置換スルファモイル基の炭素原子数は、1乃至8であることが好ましい。脂肪族置換スルファモイル基の例には、メチルスルファモイルおよびジエチルスルファモイルが含まれる。脂肪族置換ウレイド基の炭素原子数は、2乃至10であることが好ましい。脂肪族置換ウレイド基の例には、メチルウレイドが含まれる。非芳香族性複素環基の例には、ペペリジノおよびモルホリノが含まれる。レターデーション上昇剤の分子量は、300乃至800であることが好ましい。レターデーション上昇剤の具体例は、特開2000-111914号、同2000-275434号などに記載の化合物を挙げることができる。

【0029】「セルロースアシレートフィルムの製造」ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、ポリマーを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。本発明のセルロースアシレートフィルムは共流延法により製膜することができる。共流延法を用いることにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出すことができ、平面性も改良し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。共流延法により製膜する場合、有機溶媒は炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素

原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。また、ハロゲン化炭化水素の溶媒は実質的に用いないことがさらに好ましい。実質的に用いないとは、溶媒全体に対して5質量%以下であることを示す。従来から知られている単層の流延法でも製膜することができる。単層で製膜する場合、有機溶媒は炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトンおよび炭素原子数が3乃至12のエステルから選ばれる溶媒を含むことが好ましく、ハロゲン化炭化水素の溶媒は実質的に用いない。実質的に用いないとは、溶媒全体に対して0質量%以上5質量%以下であることを示す。このような溶媒を用いて作製したフィルムを残留溶剤が高い状態で延伸すると、低い応力で $\lambda/4$ のレターデーションが実現できるため、ツレシワなどが発生しない面状の優れた位相差板を製造できる。有機溶媒として用いるエーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0030】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0031】特に好ましい有機溶媒としては、互いに異なる三種類以上の溶媒の混合溶媒であって、第一の溶媒

としては炭素原子数が3～4のケトンおよび炭素原子数が3～4のエステル或いはその混合液から選ばれ、第二の溶媒としては炭素原子数が5～7のケトン類またはアセト酢酸エステルから選ばれ、第三の溶媒として沸点が30～170℃のアルコールおよび沸点が30～170℃の炭化水素から選ばれる。第一の溶媒のケトンおよびエステルとしては、アセトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、および蟻酸エチルを用いることが好ましい。第二の溶媒としては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセチル酢酸メチルを用いることが好ましい。

【0032】第三の溶媒は、沸点が30～170℃のアルコールおよび沸点が30～170℃の炭化水素から選ばれる。アルコールは一価であることが好ましい。アルコールの炭化水素部分は、直鎖であっても、分岐を有していても、環状であってもよい。炭化水素部分は、飽和脂肪族炭化水素であることが好ましい。アルコールの水酸基は、第一級～第三級のいずれであってもよい。アルコールの例には、メタノール（沸点：64.65℃）、エタノール（沸点：78.325℃）、1-プロパノール（沸点：97.15℃）、2-プロパノール（沸点：82.4℃）、1-ブタノール（沸点：117.9℃）、2-ブタノール（沸点：99.5℃）、t-ブタノール（沸点：82.45℃）、1-ペンタノール（沸点：137.5℃）、2-メチル-2-ブタノール（沸点：101.9℃）およびシクロヘキサノール（沸点：161℃）が含まれる。アルコールとしては、2種類以上の混合液を用いることが好ましい。炭化水素は、直鎖であっても、分岐を有していても、環状であってもよい。芳香族炭化水素と脂肪族炭化水素のいずれも用いることができる。脂肪族炭化水素は、飽和であっても不飽和であってもよい。炭化水素の例には、シクロヘキサン（沸点：80.7℃）、ヘキサン（69℃）、ベンゼン（80.1℃）、トルエン（沸点：110.6℃）およびキシレン（沸点：138.4～144.4℃）が含まれる。

【0033】三種混合溶媒中には、第一の溶媒が30～95質量%含まれることが好ましく、40～90質量%含まれることがより好ましく、50～90質量%含まれることが更に好ましく、50～質量%含まれることが最も好ましい。第二の溶媒及び第三の溶媒は、1～40質量%含まれることが好ましく、3～30質量%含まれることがより好ましい。本発明に好ましく用いられるこれらの溶媒の組み合わせと混合比の例を以下に示す。セルロースアシレート／酢酸メチル／シクロヘキサノン／メタノール／エタノール（X／（70-X）／20／5／5、質量部）、セルロースアシレート／酢酸メチル／メチルエチルケトン／アセトン／メタノール／エタノール（X／（50-X）／20／20／5／5、質量部）、セルロースアシレート／アセトン／アセト酢酸メチル／エタノール（X／（75-X）／20／／5、質量

部）、セルロースアシレート／酢酸メチル／1、3ジオキソラン／メタノール／エタノール（X／（70-X）／20／5／5、質量部）、セルロースアシレート／酢酸メチル／ジオキサン／アセトン／メタノール／エタノール（X／（60-X）／20／10／5／5、質量部）、セルロースアシレート／1、3ジオキソラン／シクロヘキサノン／メチルエチルケトン／メタノール／エタノール（X／（55-X）／20／10／5／5／5、質量部）が好ましい組み合わせである。ここでXはセルロースアシレートの質量部を表わし、10～25であることが好ましく、15～23であることが特に好ましい。

【0034】共流延法で製膜するために用いるセルロースアセテートの溶液（ドープ）は、一般的な方法で調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。ポリマーの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。ポリマーの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でポリマーと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、ポリマーと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0035】各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。また、共流延法で製膜するために用いるドープの調整は、

後述の冷却溶解法によって調整することもできる。

【0036】単層流延法により製膜されるセルロースアシレート溶液（ドープ）の調製は、冷却溶解法に従い実施され、以下に説明する。まず室温近辺の温度（ $-10 \sim -40^\circ\text{C}$ ）で有機溶媒中にセルロースアシレートを撹拌しながら徐々に添加される。複数の溶媒を用いる場合は、その添加順は特に限定されない。例えば、主溶媒中にセルロースアシレートを添加した後に、他の溶媒（例えばアルコールなどのゲル化溶媒など）を添加してもよいし、逆にゲル化溶媒を予めセルロースアシレートに湿らせた後の主溶媒を加えてもよく、不均一溶解の防止に有効である。セルロースアシレートの量は、この混合物中に $10 \sim 40$ 質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、 $10 \sim 30$ 質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0037】次に、混合物は $-100 \sim -10^\circ\text{C}$ （好ましくは $-80 \sim -10^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-50 \sim -20^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $-50 \sim -30^\circ\text{C}$ ）に冷却される。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（ -75°C ）や冷却したジエチレングリコール溶液（ $-30 \sim -20^\circ\text{C}$ ）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアシレートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、特に限定されないがバッチ式での冷却の場合は、冷却に伴いセルロースアシレート溶液の粘度が上がり、冷却効率が劣るために所定の冷却温度に達するために効率よい溶解釜とすることが必要である。また、本発明のセルロースアシレート溶液は膨潤させたあと、所定の冷却温度にした冷却装置を短時間移送することで達成できる。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $1000^\circ\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^\circ\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^\circ\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。さらに、これを $0 \sim 200^\circ\text{C}$ （好ましくは $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 120^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $0 \sim 50^\circ\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアシレートが流動する溶液となる。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。

【0038】なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。冷却溶解方法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時に減圧すると溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

【0039】本発明のドープのセルロースアシレート溶

液の濃度は前述のごとく、高濃度のドープが得られるのが特徴であり、濃縮という手段に頼らずとも高濃度でしかも安定性の優れたセルロースアシレート溶液が得られる。更に溶解し易くするために低い濃度で溶解してから、濃縮手段を用いて濃縮してもよい。濃縮の方法に特に限定はないが、例えば、低濃度溶液を筒体とその内部の周方向に回転する回転羽根外周の回転軌跡との間に導くとともに、溶液との間に温度差を与えて溶媒を蒸発させながら高濃度溶液を得る方法（例えば、特開平4-259511号公報等）、加熱した低濃度溶液をノズルから容器内に吹き込み、溶液をノズルから容器内壁に当たるまでの間で溶媒をフラッシュ蒸発させるとともに、溶媒蒸気を容器から抜き出し、高濃度溶液を容器底から抜き出す方法（例えば、USP第2,541,012号、同第2,858,229号、同第4,414,341号、同第4,504,355号各明細書等にに記載の方法）を例として挙げることができる。

【0040】溶液は流延に先だって金網やネルなどの適当な濾材を用いて、未溶解物やゴミ、不純物などの異物を濾過除去しておくのが好ましい。セルロースアシレート溶液の濾過には絶対濾過精度が 0.005mm 以上で、 0.1mm 以下のフィルタを用いられ、さらには絶対濾過精度が 0.005mm 未満、 0.0005mm 以上であるフィルタを用いることが好ましく用いられる。その場合、 $16\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下（好ましくは $12\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、更に好ましくは $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、特に好ましくは $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下）の濾過圧力で濾過して製膜することが好ましい。この濾過によりクロスニコル状態で認識される大きさが $50\mu\text{m}$ を越える異物は面積 250mm^2 当たり実質上0個が達成でき、さらには $5 \sim 50\mu\text{m}$ の異物が面積 250mm^2 当たり200個以下が達成でき、偏光板用保護膜の商品価値を著しくあげることができる。ここで異物の個数は、本発明の位相差板をクロスニコル状態で配置した二枚の偏光板の間に置いて、一方の偏光板の外側から光を当てて、他方の偏光板の外側から顕微鏡（透過光源で倍率30倍）で観察して数える。 250mm^2 における異物の数は、フィルムの任意の10箇所において 250mm^2 中にある異物の数を数えて平均した値を1回の評価値とし、5回の評価値を平均した時の異物の数と定義したものである。

【0041】本発明のセルロースアシレート溶液を用いたフィルムの製造方法について述べる。本発明のセルロースアシレートフィルムを製造する方法及び設備は、従来よりセルローストリアセテートフィルムの製造に用いられている溶液流延製膜方法及び溶液流延製膜装置が用いられる。溶解機（釜）において調製されたドープ（セルロースアシレート溶液）を貯蔵釜で一旦貯蔵し、ドープに含まれている泡の脱泡などの最終調製をする。ドープをドープ排出口から、例えば回転数によって高精度に定量送液できる加圧型定量ギャポンプを通して加圧型ダ

イに送り、ドープを加圧型ダイの口金（スリット）からエンドレスに走行している流延部の支持体の上に均一に流延され、支持体がほぼ一周した剥離点で、生乾きのドープ膜（ウェブとも呼ぶ）を支持体から剥離する。得られるウェブの両端をクリップで挟み、幅を保持しながらテンターで搬送して乾燥し、続いて乾燥装置のロール群で搬送し乾燥を終了して巻き取り機で所定の長さに巻き取る。テンターとロール群の乾燥装置との組み合わせはその目的により変わる。以下に各製造工程について簡単に述べるが、これらに限定されるものではない。

【0042】まず、調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）を、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が10～40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10℃以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましく用いられる。

【0043】共流延法を用いる場合には、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号、などに記載の方法を用いることができる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化してもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法を用いることができる。

【0044】また二個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製してもよく、例えば特公昭44-20235号に記載されている方法を用いることができる。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、濃度の異なるセルロースアシレート溶液でもよい。製膜

後に層間を観察しても界面が分からない状態にある時に、一枚のフィルムで製膜されたと表現する。セルロースアシレートフィルムに機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出してもよい。また、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、紫外線吸収層、偏光層など）を同時に流延してもよい。ただし、この場合は、機能層を積層したフィルムが製膜されたと表現する。

10 【0045】セルロースアシレートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルホスフェート（TCP）が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤（DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP）が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

【0046】セルロースアシレートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン（BHT）、トリベンジルアミン（TBA）を挙げることができる。

【0047】セルロースアシレートフィルムには、吸湿膨張係数を低くするために、疎水性を有する化合物を添加してもよい。疎水性を有する素材としては、分子中にアルキル基やフェニル基のような疎水基を有する素材であれば特に制限はないが、上記の可塑剤や劣化防止剤の中で該当する素材が特に好ましく用いられる。添加量は調整する溶液（ドープ）の0.01乃至10質量%が好ましく、0.1乃至5質量%がさらに好ましく、1乃至3質量%が最も好ましい。

【0048】セルロースアシレートフィルムには、製造時のハンドリング性向上のために、片面または両面にマッ

ト剤とポリマーを含有するマッ

ト剤およびポリマーについては特開平10-44327に記載されている素材を好ましく用いることができる。

【0049】セルロースアシレートフィルムは、延伸処理により屈折率（面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z ）を調整することが好ましい。固有複屈折率が正であると、ポリマー鎖が配向した方向に屈折率が高くなる。このような固有複屈折率が正のポリマーを延伸すると、通常、屈折率は、 $n_x > n_y \geq n_z$ となる。これは、面内の方向に配向したポリマー鎖が、延伸によって x 成分が多くなり、 z 成分が最も小さくなるためである。これにより、 $0.3 \leq (n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の関係を満足することができる。さらに、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y) \leq 2$ の関係を満足するためには、一軸延伸の延伸倍率を制御するか、あるいはアンバランスな二軸延伸を実施して屈折率を調整すればよい。好ましくは $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値は1以上2以下であり、より好ましくは1.2以上1.8以下であり、最も好ましくは1.4以上1.6以下である。延伸温度はポリマーのガラス転移温度より10℃以上高く、結晶化温度より20℃以上低い温度が好ましく、ガラス転移温度より10℃以上高く、結晶化温度より40℃以上低い温度がさらに好ましい。ここで、ガラス転移温度と結晶化温度は示差走査熱量計（DSC）を用い、昇温速度10℃/minで測定したときの値である。延伸速度は特に制限はないが、1%/秒乃至40%/秒が好ましい。40%/秒以上の延伸速度の場合にはレター

デーシ

ョンのムラが発生しやすい。延伸方法は特に制限しないが、ロール延伸法が好ましい。延伸処理は、複数回行われてもよく、同時処理であっても、逐次処理であってもよい。レターデーシ

ョンムラおよびツレシワを防止するために、延伸間距離とフィルム幅を適当に調節することが望ましい。具体的には延伸間距離（L）が5m以下が好ましく、3m以下がより好ましく、1.5m以下が最も好ましい。また、延伸間距離とフィルム幅（W）の比（L/W値）が2.0以上、5.0以下が好ましい。延伸時の残留溶剂量は、共流延法で製膜したフ

ィルムである場合、0乃至5質量%であることが好ましく、0乃至2質量%であることがさらに好ましい。単層流延法の場合には5乃至60質量%であることが好ましく、10乃至50質量%であることがさらに好ましく、10乃至40質量%であることが最も好ましい。

【0050】延伸処理したフィルムを熱処理しても良い。熱処理温度はセルロースアシレートフィルムのガラス転移温度より20℃低い値から10℃高い温度で行うことが好ましい。熱処理時間は1秒間乃至3分間であることが好ましく、1秒間乃至2分間であることがさらに好ましく、1秒間乃至1分間であることが最も好ましい。加熱方法はゾーン加熱であっても、赤外線ヒータのような部分加熱であっても良い。

【0051】〔円偏光板〕 $\lambda/4$ 板と（直線）偏光膜とを、 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸と（直線）偏光膜の偏光軸との角度が実質的に45°になるように積層すると円偏光板が得られる。実質的に45°とは、40乃至50°であることを意味する。 $\lambda/4$ 板の面内の遅相軸の平均的な方向と（直線）偏光膜の偏光軸との角度は、41乃至49°であることが好ましく、42乃至48°であることがより好ましく、43乃至47°であることがさらに好ましく、44乃至46°であることが最も好ましい。

（直線）偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエ

ン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。（直線）偏光膜の偏光軸は、フィルムの延伸方向に垂直な方向に相当する。（直線）偏光膜の $\lambda/4$ 板とは反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。

（直線）偏光膜の代わりに直線偏光板を積層してもよい。直線偏光板は偏光膜の両面に透明保護膜が積層されており、市販されている直線偏光板を好適に用いることができる。

【0052】〔反射型液晶表示素子〕図1は、反射型液晶表示素子の基本的な構成を示す模式図である。図1に示す反射型液晶表示素子は、下から順に、下基板（1）、反射電極（2）、下配向膜（3）、液晶層（4）、上配向膜（5）、透明電極（6）、上基板（7）、 $\lambda/4$ 板（8）、そして直線偏光膜（9）からなる。下基板（1）と反射電極（2）が反射板を構成する。下配向膜（3）～上配向膜（5）が液晶セルを構成する。 $\lambda/4$ 板（8）は、反射板と直線偏光膜（9）との間の任意の位置に配置することができる。カラー表示の場合には、さらにカラーフィルター層を設ける。カラーフィルター層は、反射電極（2）と下配向膜（3）との間、または上配向膜（5）と透明電極（6）との間に設けることが好ましい。図1に示す反射電極（2）の代わりに透明電極を用いて、別に反射板を取り付けてもよい。透明電極と組み合わせて用いる反射板としては、金属板が好まし

い。反射板の表面が平滑であると、正反射成分のみが反射されて視野角が狭くなる場合がある。そのため、反射板の表面に凹凸構造（特許 2756206 号公報記載）を導入することが好ましい。反射板の表面が平坦である場合は（表面に凹凸構造を導入する代わりに）、偏光膜の片側（セル側あるいは外側）に光拡散フィルムを取り付けてもよい。

【0053】液晶セルは、TN（twisted nematic）型、STN（Supper Twisted Nematic）型またはHAN（Hybrid Aligned Nematic）型であることが好ましい。TN型液晶セルのツイスト角は、40乃至100°であることが好ましく、50乃至90°であることがさらに好ましく、60乃至80°であることが最も好ましい。液晶層の屈折率異方性（ Δn ）と液晶層の厚み（ d ）との積（ $\Delta n d$ ）の値は、0.1乃至0.5 μm であることが好ましく、0.2乃至0.4 μm であることがさらに好ましい。STN型液晶セルのツイスト角は、180乃至360°であることが好ましく、220乃至270°であることがさらに好ましい。液晶層の屈折率異方性（ Δn ）と液晶層の厚み（ d ）との積（ $\Delta n d$ ）の値は、0.3乃至1.2 μm であることが好ましく、0.5乃至1.0 μm であることがさらに好ましい。HAN型液晶セルは、片方の基板上では液晶が実質的に垂直に配向しており、他方の基板上のプレチルト角が0乃至45°であることが好ましい。液晶層の屈折率異方性（ Δn ）と液晶層の厚み（ d ）との積（ $\Delta n d$ ）の値は、0.1乃至1.0 μm であることが好ましく、0.3乃至0.8 μm であることがさらに好ましい。液晶を垂直配向させる側の基板は、反射板側の基板であってもよいし、透明電極側の基板であってもよい。反射型液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。ノーマリーホワイトモードの方が好ましい。

【0054】[ゲストホスト反射型液晶表示素子]図2は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を示す断面模式図である。図2に示すゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板（11）、有機層間絶縁膜（12）、金属反射板（13）、 $\lambda/4$ 板（14）、下透明電極（15）、下配向膜（16）、液晶層（17）、上配向膜（18）、上透明電極（19）、光拡散板（20）、上基板（21）および反射防止層（22）が、この順に積層された構造を有する。下基板（11）および上基板（21）は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板（11）と有機層間絶縁膜（12）との間には、TFT（23）が取り付けられている。液晶層（17）は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサー（24）により形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入し

て得られる。光拡散板（20）を設ける代わりに、金属反射板（13）の表面に凹凸を付けることで、金属反射板（13）に光拡散機能を付与してもよい。反射防止層（22）は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

【0055】図3は、ゲストホスト反射型液晶表示素子の別の代表的な態様を示す断面模式図である。図3に示すゲストホスト反射型液晶表示素子は、下基板（31）、有機層間絶縁膜（32）、コレステリックカラー反射板（33）、 $\lambda/4$ 板（34）、下透明電極（35）、下配向膜（36）、液晶層（37）、上配向膜（38）、上透明電極（39）、上基板（41）および反射防止層（42）が、この順に積層された構造を有する。下基板（31）および上基板（41）は、ガラス板またはプラスチックフィルムからなる。下基板（31）と有機層間絶縁膜（32）の間には、TFT（43）が取り付けられている。 $\lambda/4$ 板（34）は、光拡散板としても機能させてもよい。液晶層（37）は、液晶と二色性色素との混合物からなる。液晶層は、スペーサー（44）により形成されているセルギャップに液晶と二色性色素との混合物を注入して得られる。上透明電極（39）と上基板（41）の間には、ブラックマトリックス（45）が取り付けられている。反射防止層（42）は、反射防止機能に加えて、防眩機能も有していることが好ましい。

【0056】本発明に従う $\lambda/4$ 板は、図2および図3で説明したゲストホスト反射型液晶表示素子の $\lambda/4$ 板（14）および（34）として使用できる。 $\lambda/4$ 板を備えたゲストホスト反射型液晶表示素子については、特開平6-222350号、同8-36174号、同10-268300号、同10-292175号、同10-293301号、同10-311976号、同10-319442号、同10-325953号、同10-333138号、同11-38410号の各公報に記載がある。本発明に従う $\lambda/4$ 板は、上記各公報記載のゲストホスト反射型液晶表示素子にも利用することができる。

【0057】

【実施例】（レターデーションおよび屈折率の測定）作製したセルロースアセテートフィルム（位相差板）について、エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長450nm、550nmおよび590nmにおけるレターデーション（Re）値を測定した。また、アッペ屈折率計による屈折率測定と、レターデーションの角度依存性の測定から、波長550nmにおける面内の遅相軸方向の屈折率 n_x 、面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率 n_y および厚み方向の屈折率 n_z を求め、 $(n_x - n_z) / (n_x - n_y)$ の値を計算した。

【0058】（ヘイズの測定）フィルムのヘイズはヘイズ計（1001DP型、日本電色工業（株）製）を用い

て測定した。1 サンプルにつき 5 点を測定し、その平均値を採用した。

【0059】（フィルムの凹凸、異物の評価）フィルムを目視で観察し、その面状を以下の如く評価した。

A：フィルム表面は平滑である。

B：フィルム表面は平滑であるが、少し異物が見られる。

C：フィルム表面に弱い凹凸が見られ、異物の存在がはっきり観察される。

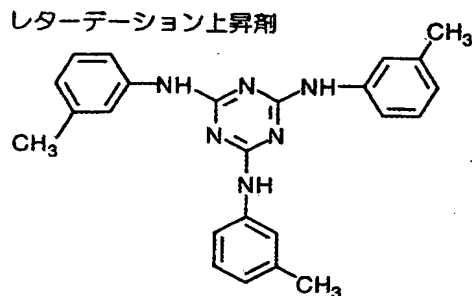
*

第1表：セルロースアシレート溶液組成

組成物	内層用ドーブ	表面層用ドーブ
酢化度 59.7% のセルロースアセテート	100 質量部	100 質量部
トリフェニルホスフェート	7.8 質量部	7.8 質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート	3.9 質量部	3.9 質量部
下記のレターデーション上昇剤	1.0 質量部	1.0 質量部
トリベンジルアミン	2.0 質量部	2.0 質量部
メチレンクロリド	450 質量部	481 質量部
メタノール	39 質量部	42 質量部

【0062】

【化1】



【0063】次に得られた表面層用ドーブを 50℃ にて、絶対濾過精度 0.0025mm の濾紙（ポール社製、FH025）にて濾過した。同様にして、内層用ドーブも絶対濾過精度 0.01mm の濾紙（東洋濾紙（株）製、#63）にて濾過した。

【0064】これらのドーブを三層共流延ダイを用い、内層用ドーブが内側に表面層用ドーブが両外側になるように配置して金属支持体上に同時に吐出させて重層流延した。このとき、内層の膜厚が 96 μm、表面層が各 12 μm になるように設定して流延した。流延膜を支持体から剥ぎ取り、乾燥して、セルロースアセテートフィルムを製造した。乾燥は 70℃ で 3 分、120℃ で 5 分した後、支持体からフィルムを剥ぎ取り、そして 130

*D：フィルムに凹凸が見られ、異物が多数見られる。

【0060】【実施例1】

（位相差板の作製）下記に示す組成の内層用セルロースアシレート溶液（ドーブ）および表面層用セルロースアシレート溶液（ドーブ）を調整した。溶解は一般的な溶解法を用いた。

【0061】

【表1】

℃、30 分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアセテートフィルムを得た。セルロースアセテートフィルム中の残留溶剂量は 0.9% であった。

【0065】得られたフィルムをロール延伸機で縦一軸延伸処理をおこなった。ロール延伸機のロールは表面を鏡面処理した誘導発熱ジャケットロールを用い、各ロールの温度は個別に調整できるようにした。延伸ゾーンはケーシングで覆い 130℃ とした。延伸部の前のロールは徐々に 130℃ に加熱できるように設定した。L/W 比は 2.5 となるように延伸間距離を調整した。延伸したときの延伸したときの応力は 7.2 kgf/mm² であった。延伸後は冷却して巻き取った。延伸倍率を測定したところ 1.45 倍であった。また、膜厚は 101 μm であった。得られた位相差板の光学特性、面状を観察した。得られた結果を表 4 に示す。

【0066】【実施例2】

（位相差板の作製）下記に示す組成の内層用セルロースアシレート溶液（ドーブ）および表面層用セルロースアシレート溶液（ドーブ）を調整した。溶解は冷却溶解法を用いた。詳細には組成物を添加後、室温（25℃）にて 3 時間放置した。不均一なゲル状溶液を、-70℃ にて 6 時間冷却した後、50℃ に加温し攪拌して溶液を得た。

【0067】

【表2】

第2表：セルロースアシレート溶液組成

組成物	内層用ドーブ	表面層用ドーブ
酢化度59.5%のセルロースアセテート	100質量部	100質量部
トリフェニルホスフェート	7.8質量部	7.8質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート	3.9質量部	3.9質量部
実施例1で用いたレターデーション上昇剤	1.0質量部	1.0質量部
トリベンジルアミン	2.0質量部	2.0質量部
酢酸メチル	306質量部	327質量部
シクロヘキサノン	122質量部	131質量部
メタノール	30.5質量部	32.7質量部
エタノール	30.5質量部	32.7質量部
シリカ（粒径：20nm）	1.0質量部	1.0質量部

【0068】次に得られた表面層用ドーブを50℃にて、絶対濾過精度0.0025mmの濾紙（ポール社製、FH025）にて濾過した。同様にして、内層用ドーブも絶対濾過精度0.01mmの濾紙（東洋濾紙（株）製、#63）にて濾過した。

【0069】これらのドーブを三層共流延ダイを用い、実施例1と同様にして、セルロースアセテートフィルムを製造した。乾燥は70℃で3分、140℃で5分した後、支持体からフィルムを剥ぎ取った。剥ぎ取りの段階での残留溶剂量は30%であった。

【0070】剥ぎ取ったフィルムをロール延伸機で縦一軸延伸処理をおこなった。ロール延伸機のロール表面は鏡面処理をした。ロールの温度は加熱した油を循環することで調整できるようにし、延伸温度は100℃とした。L/W比は2.2となるように延伸間距離を調整した。また、延伸したときの応力は3.5kgf/mm²であった。延伸後、130℃で30分間乾燥して巻き取った。延伸倍率を測定したところ1.47倍であった。

また、膜厚は103μmであった。得られた位相差板の光学特性、面状を観察した。得られた結果を表4に示す。

【0071】〔実施例3〕

（位相差板の作製）流延の際のフィルムの膜厚を150μm（内層：120μm、外層：各15μm）にした以外は実施例1と同様にして、セルロースアセテートフィルムを作製した。残留溶剂量は1.0%であった。得られたセルロースアセテートフィルムを実施例1と同様に延伸処理して位相差板を作製した。延伸倍率を測定したところ、1.38倍であった。また、膜厚は123μmであった。得られた位相差板の光学特性、面状を観察した。得られた結果を表4に示す。

【0072】〔実施例4〕下記に示す組成の内層用セルロースアシレート溶液（ドーブ）および表面層用セルロースアシレート溶液（ドーブ）を調整した。

【0073】

【表3】

第3表：セルロースアシレート撥液組成

	内層用ドーブ	表面層用ドーブ
セルロースアセテート	20質量部	20質量部
酢酸メチル	58質量部	62質量部
アセトン	5質量部	5.4質量部
メタノール	5質量部	5.4質量部
エタノール	5質量部	5.4質量部
ブタノール	5質量部	5.4質量部
可塑剤A (ジトリメチロールプロパンテトラアセテート)	1.2質量部	1.2質量部
可塑剤B (トリフェニルフォスフェート)	1.2質量部	1.2質量部
UV剤a：(2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン	0.2質量部	0.2質量部
UV剤b：2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール	0.2質量部	0.2質量部
UV剤c：2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール	0.2質量部	0.2質量部
$C_{12}H_{22}OCH_2CH_2O-P(=O)(OK)_2$ (剥離剤)	0.02質量部	0.02質量部
クエン酸(剥離剤)	0.02質量部	0.02質量部
微粒子 (シリカ(粒径20nm)、モース硬度 約7)	0.05質量部	0.05質量部
実施例1で用いたレターデーション上昇剤	0.24質量部	0.24質量部

【0074】内層の膜厚が176 μ m、表面層が各12 μ mである以外、溶解法、ドーブろ過法、共流延法、縦一軸延伸処理は〔実施例2〕と同様にして位相差板を作製した。ここで用いたセルローストリアセテートは、置換度2.82、粘度平均重合度320、含水率0.4質量%、メチレンクロライド溶液中6質量%の粘度305 mPa \cdot s、平均粒子径1.5mm標準偏差0.5mmである粉体であり、残存酢酸量が0.01質量%以下、Caが0.05質量%、Mgは0.007質量%、さらにFeは5ppmであった。また6位アセチル基は0.95であり全アセチル中の32.2%であった。また、アセトン抽出分は11質量%、重量平均分子量と数平均分子量の比は0.5であり、分布の均一なものであった。また、イエローネスインドックスは0.3、ヘイズは0.08%、透明度は93.5%であり、Tgは160℃、結晶化発熱量は6.2J/gであった。

【0075】〔比較例1〕

(位相差板の作製) 実施例1の内層用のドーブを用いて、膜厚120 μ mのフィルムを単層流延法により製膜した。乾燥は70℃で3分、120℃で5分した後、支持体からフィルムを剥ぎ取り、そして130℃、30分で段階的に乾燥して溶剤を蒸発させセルロースアセテートフィルムを得た。残留溶剤量は1.5%であった。

【0076】得られたフィルムをロール延伸機で縦一軸延伸処理をおこなった。ロール延伸機のロールは表面を

鏡面処理した誘導発熱ジャケットロールを用い、各ロールの温度は個別に調整できるようにした。延伸ゾーンはケーシングで覆い130℃とした。延伸部の前のロールは徐々に130℃に加熱できるように設定した。L/W比は2.5となるように延伸間距離を調整した。延伸したときの延伸したときの応力は7.1kgf/mm²であった。延伸後は冷却して巻き取った。延伸倍率を測定したところ1.45倍であった。また、膜厚は102 μ mであった。得られた位相差板の光学特性、面状を観察した。得られた結果を表4に示す。

【0077】〔比較例2〕

(位相差板の作製) 単層流延の際のフィルムの膜厚を150 μ mにした以外は比較例1と同様にしてセルロースアセテートフィルムを作製した。残留溶剤量は1.9%であった。得られたフィルムを比較例1と同様に延伸処理をおこなった。延伸倍率を測定したところ、1.37倍であった。また、膜厚は124 μ mであった。得られた位相差板の光学特性、面状を観察した。得られた結果を表4に示す。

【0078】〔位相差板の評価結果〕 実施例および比較例で作製した位相差板の光学特性、ヘイズ、フィルム面状、そしてスリキズの評価結果を表4に示す。

【0079】

【表4】

第4表：位相差板の評価結果

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
Re	Re 450	116.2	116.6	119.1	108.6	114.8	118.7
	Re 550	136.7	137.2	140.1	130.1	135.1	139.7
	Re 590	142.2	142.7	145.7	137.2	140.5	145.3
(nx-nz)/(nx-ny)		1.5	1.4	1.7	1.4	1.5	1.7
ヘイズ		0.6	0.3	0.4	0.8	1.0	0.4
フィルム面状		A	B	A	B	B	C
スリキズ		なし	なし	なし	なし	若干有り	なし

【0080】 [実施例5]

(円偏光板の作製) 透明保護膜、偏光膜および実施例 1 で作製した位相差板を、この順に積層して円偏光板を得た。位相差板の遅相軸と偏光膜の偏光軸との角度は、45° に調整した。また、実施例 1 で作製した位相差板のかわりに実施例 2～4 で作製した位相差板を用いて同様に円偏光板を作製した。得られた円偏光板の光学的性質を調べたところ、いずれも広い波長領域(450～590nm)において、ほぼ完全な円偏光が達成されてい

20

【0081】 [実施例6]

(反射型液晶表示素子の作製) ITO透明電極を設けたガラス基板と、微細な凹凸が形成されたアルミニウム反射電極を設けたガラス基板とを用意した。二枚のガラス基板の電極側に、それぞれポリイミド配向膜(SE-7992、日産化学(株)製)を形成し、ラビング処理を行った。2.5μmのスペーサーを介して、二枚の基板を配向膜が向かい合うように重ねた。二つの配向膜のラビング方向は、117°の角度で交差するように、基板の向きを調節した。基板の間隙に、液晶(MLC-6252、メルク社製)を注入し、液晶層を形成した。このようにして、ツイスト角が63°、Δndの値が198nmのTN型液晶セルを作製した。ITO透明電極を設けたガラス基板の側に、実施例 1 で作製したλ/4板を粘着剤を介して貼り付けた。その上に、さらに偏光板

30

(表面がAR(反射防止)処理された保護膜と偏光膜を積層した偏光板)を貼り付けた。作製した反射型液晶表示装置に、1kHzの矩形波電圧を印加した。白表示1.5V、黒表示4.5Vとして目視で評価を行ったところ、白表示においても、黒表示においても、色味がなく、ニュートラルグレイが表示されていることが確認できた。次に、測定機(EZcontrast160D、Eldim社製)を用いて反射輝度のコントラスト比を測定したところ、正面からのコントラスト比が23であり、コントラスト比3となる視野角は、上下120°以上、左右120°以上であった。

【0082】

【図面の簡単な説明】

【図1】 反射型液晶表示装置の基本的な構成を示す模式

50

図である。

【図2】 ゲストホスト反射型液晶表示素子の代表的な態様を示す断面模式図である。

【図3】 ゲストホスト反射型液晶表示素子の別の代表的な態様を示す断面模式図である。

【符号の説明】

- 1 下基板
- 2 反射電極
- 3 下配向膜
- 4 液晶層
- 5 上配向膜
- 6 透明電極
- 7 上基板
- 8 λ/4板
- 9 偏光膜
- 11 下基板
- 12 有機層間絶縁膜
- 13 金属反射板
- 14 λ/4板
- 15 下透明電極
- 16 下配向膜
- 17 液晶層
- 18 上配向膜
- 19 上透明電極
- 20 光拡散板
- 21 上基板
- 22 反射防止層
- 23 TFT
- 24 スペーサ
- 31 下基板
- 32 有機層間絶縁膜
- 33 コレステリックカラー反射板
- 34 λ/4板
- 35 下透明電極
- 36 下配向膜
- 37 液晶層
- 38 上配向膜
- 39 上透明電極
- 41 上基板

31

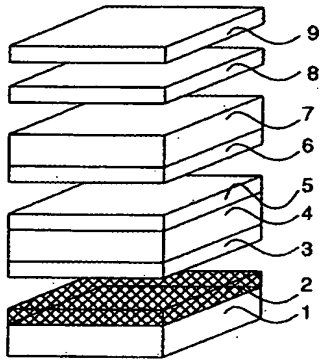
32

42 反射防止層

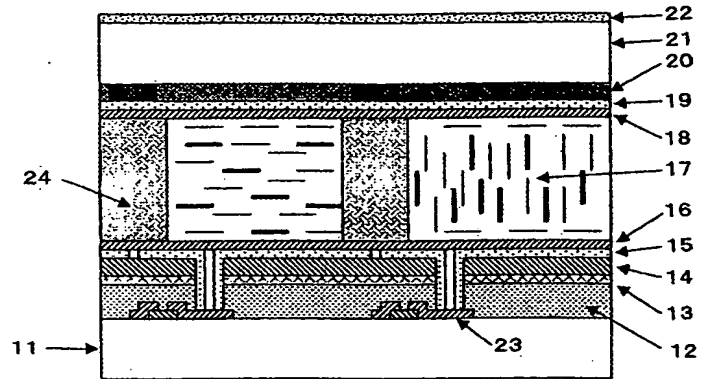
45 ブラックマトリックス

44 スペーサ

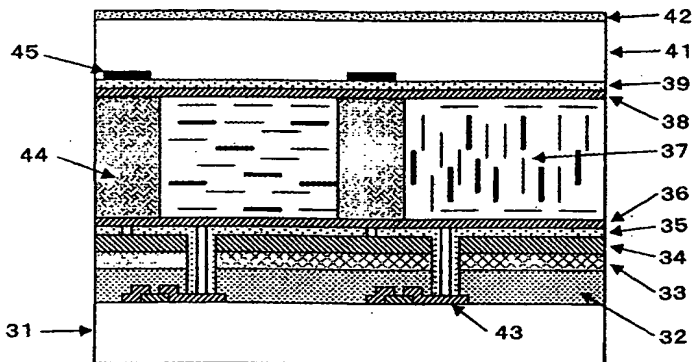
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7		識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
G 0 2 F	1/1335	5 2 0	G 0 2 F	1/1335	5 2 0
	1/13363			1/13363	
// B 2 9 K	1:00		B 2 9 K	1:00	
B 2 9 L	9:00		B 2 9 L	9:00	
C 0 8 L	1:12		C 0 8 L	1:12	

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA07 BA42 BB03
BB49 BB63 BC03 BC22
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z
FA14Z FB02 HA08 LA02
LA18 LA19
4F071 AA09 AF31 AH12 BB02 BC01
4F205 AA01 AC05 AH73 GA07 GB02
GB26 GF01